

Dualphasenhartstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft Wolframcarbidpulver aus Pulverpartikeln, die einen Kern aus Wolframschmelzcarbid und eine Hülle aus Wolframmonocarbide aufweisen, deren Herstellung und deren Verwendung für verschleißbeanspruchte Bauteile oder deren Beschichtung.

- 5 Hartstoffe, insbesondere Wolframcarbid, werden aufgrund ihrer Härte und Widerstandsfähigkeit vielfältig eingesetzt. Beispielsweise werden Schichten, die diese Hartstoffe enthalten, auf Werkzeuge, beispielsweise Baggerschaufeln aufgebracht, um diesen Werkzeugen eine hohe Verschleißfestigkeit und Zähigkeit gegenüber Reibung und Schlag zu verleihen.

- 10 Aus der Gruppe der Wolframcarbide werden technisch das Wolframmonocarbide (WC) und das sogenannte Wolframschmelzcarbid (WSC) eingesetzt. Beim WSC handelt es sich um ein eutektisches Gemisch aus WC und Diwolframcarbid (W_2C), wobei das durchschnittliche Kohlenstoff-Massenverhältnis in der Regel zwischen 3,8 und 4,2 Gew.-% liegt. Dies entspricht einer Phasenverteilung von 73-80 Gew.-% W_2C und 20-27 Gew.-% WC. WSC weist ein sehr feinkörniges Kristallgefüge auf, das oftmals als Federstruktur beschrieben wird, und durch
 15 schnelles Abschrecken einer Carbidschmelze erhalten wird.

- Aus US-A 4,834,963 ist die Herstellung von sogenanntem makrokristallinem WC (mWC) bekannt. Dieses wird aluminothermisch hergestellt und zeichnet sich insbesondere durch einen sehr geringen Gehalt an Verunreinigungen aus. Durch Zugabe von metallischem Eisen in die Ausgangsmischung verläuft der Herstellprozess in einem gewünschten Temperaturbereich. mWC wird
 20 aufgrund seiner Korngröße in vielen Bereichen anstelle von WSC eingesetzt. Im Vergleich zu WSC weist mWC jedoch eine deutlich niedrigere Härte und Zähigkeit auf.

- Für die Herstellung von WSC sind verschiedene Verfahren bekannt, die sich im wesentlichen in der Art der Wärmezufuhr und -abfuhr unterscheiden. DE 36 26 031 A1 beschreibt die Herstellung von WSC in einem elektrischen Lichtbogen. Es wird WSC mit einem Kohlenstoffgehalt von 3,5
 25 bis 4,2 Gew.-% und einer feinnadeligen Gefügestruktur erhalten. Die Härte HV0,4 wird mit 2100 bis 2400 angegeben. Das WSC wird klassischen Aufbereitungstechniken wie Brechen und Sieben unterworfen, so dass gebrochenes, fraktioniertes WSC erhalten wird.

- Aus EP 238 425 B1, DE 199 45 318 A1 und EP 687 650 A1 sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von WSC bekannt, das sich durch eine sphärische Partikelmorphologie auszeichnet.
 30 Sphärisches WSC (sWSC) hat neben einer extrem hohen Härte von über 3000 HV0,1 aufgrund seiner Morphologie Vorteile gegenüber gebrochenem WSC, beispielsweise bezüglich der Vermeidung von Spannungsspitzen unter Last.

Bei der Verarbeitung von WSC zur Herstellung von Verschleißschuttschichten oder Bauteilen wird das WSC üblicherweise mit einer pulverförmigen metallischen Legierung auf Basis von Fe, Ni oder Co vermischt und unter Wärmeeinwirkung verarbeitet. Bei der Herstellung von Bohrköpfen kann ein Matrixmetall, z.B. Cu, auch durch Infiltration zugeführt werden. Es ist jedoch in jedem Fall eine Wärmebehandlung notwendig. Durch das Schmelzen und Wiedererstarren des Matrixmetalls wird der Hartstoff gleichmäßig in der duktilen metallischen Matrix verteilt und fest eingebettet.

Ein großer Nachteil von WSC liegt darin, dass das WSC im Verlaufe der bei der Einbettung in ein Matrixmetall notwendigen Wärmebehandlung vom Metall zum Teil aufgelöst wird (B. Z. Li et. al.: Acta. Met., Vol. 12, No. 4, 566-572 (1999), F. Schreiber: Ziegelindustrie International, 55(6), 12-17 (2002), I. Aydın et. al.: DVS-Bericht 175, 137-142 (1996)). Somit sinkt der Anteil an nutzbarem Hartstoff und die als Matrixmaterial eingesetzte Metalllegierung wird durch Anreicherung von Wolfram und Kohlenstoff irreversibel verändert. Einer einfachen Erhöhung des Anteils an Hartstoff in der zu verarbeitenden Hartstoff-Matrixmetall-Mischung sind verarbeitungsseitig deutliche Grenzen gesetzt. Aufgrund des Fließverhaltens der Mischung überschreitet der Anteil an Hartstoff im Gemisch mit dem Matrixmetall bei Schweißanwendungen 60 Gew.-% üblicherweise nicht.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Menge an aufgelöstem WSC mit steigender Behandlungstemperatur sowie der Dauer der Wärmeeinwirkung steigt. Um die Auswirkungen zu verdeutlichen, sei als Beispiel die Handschweißung einer Verschleißschuttschicht genannt. Die lokale Qualität der erzeugten Schicht ist unmittelbar abhängig vom Können, der Konstanz und Ausdauer des Bedieners der zum Schweißen eingesetzten Vorrichtung, da dieser die Intensität und Dauer der Wärmebehandlung beeinflusst. Auch bei Maschinenschweißungen oder ähnlich standardisierten Prozessen wirkt sich die Auflösung des WSC negativ aus. Beispielsweise können die Temperatur für die Wärmebehandlung und die Schweißgeschwindigkeit nur in engen Grenzen gewählt werden, um ein zu starkes oder gar vollständiges Auflösen des WSC zu vermeiden.

Die Auflösung des WSC kann den Matrixwerkstoff erheblich verändern. Durch die Lösung von Kohlenstoff und Wolfram im Metall kommt es z.B. zur unkontrollierten Ausscheidung spröder Karbidphasen, welche die Duktilität der Matrix herabsetzen und die Rissbildung fördern. Auch für Matrixlegierungen mit geringem Anteil an zusätzlichen Karbidbildnern ist die Auflösung des WSC nachteilig, da der nutzbare Anteil an Hartstoff in jedem Fall herabgesetzt wird. Bei der Verwendung von Fe-Basislegierungen kann die Anreicherung von Kohlenstoff die Ausscheidung von Austenit bewirken, welcher schlechtere Verschleißigenschaften aufweist als die gewünschte ferritische Phase.

Eine Vielzahl technischer Entwicklungen zielen indirekt auf die Bekämpfung der Auflösung des eingesetzten Hartstoffs bei der Herstellung von Verschleißschuttschichten ab. So werden z.B. Matrixlegierungen mit geringem Schmelzpunkt, Matrixlegierungen mit geringem Anteil an Karbidbildnern oder Erwärmungsverfahren mit hoher Prozesskonstanz bezüglich der Temperatur (Plasma Transferred Arc (PTA), Laser) eingesetzt. Das prinzipielle Problem der hohen Löslichkeit von WSC in vielen Matrixmetallen lässt sich hierdurch jedoch nicht beseitigen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Wolframcarbid zur Verfügung zu stellen, welches sich durch hohe chemische Beständigkeit, insbesondere in einer Metallschmelze, und gleichzeitig durch eine hohe Härte und Zähigkeit auszeichnet.

- 10 Die Aufgabe wird durch ein Wolframcarbidpulver gelöst, das einen Kern aus WSC aufweist, der von einer dichten Hülle aus WC umgeben ist.

Die Erfindung betrifft daher Wolframcarbidpulver, wobei die Pulverpartikel einen Kern aus Wolframschmelzcarbid und eine Hülle aus Wolframmonocarbid aufweisen.

- 15 Der erfindungsgemäße Hartstoff, im Folgenden abgekürzt mit „cWSC“, lässt sich erhalten, indem WSC durch Aufkohlung bis zu einer gewünschten Tiefe in WC umgewandelt wird, und kann beispielsweise zur Herstellung von Verschleißschuttschichten und verschleißfesten Bauteilen eingesetzt werden.

- 20 Das erfindungsgemäße cWSC zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass die überragende Zähigkeit und Härte des WSC im Kern des WC/WSC-Verbundes auch dann erhalten bleibt, wenn es in üblicher Weise verarbeitet, d.h. mit einem flüssigen Matrixmaterial in Kontakt gebracht wird.

Das erfindungsgemäße Wolframcarbidpulver weist vorzugsweise einen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff von 4 bis 6 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 4,5 bis 5,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 4,3 bis 4,8 Gew.-% auf. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff sollte 0,1 Gew.-% nicht überschreiten.

- 25 Ist der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff kleiner als 4 Gew.-%, so bildet sich keine ausreichend dichte WC-Hülle aus, so dass keine Steigerung der chemischen Beständigkeit im Vergleich zu WSC zu beobachten ist. Nähert sich der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff dem Grenzwert 6,13 Gew.-% entsprechend reinem WC, so wird der WSC-Kern so klein, dass gegenüber reinem WC keine Steigerung der Härte mehr erreicht wird.

- 30 Die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Wolframcarbidpulvers bleiben auch dann erhalten, wenn es einen geringen Anteil an WC-Partikeln aufweist, d.h. nicht alle Pulverpartikel

aus einem Kern aus WSC und einer WC-Hülle aufgebaut sind. Solche Wolframcarbidpulver sind daher ebenfalls erfindungsgemäß. Vorzugsweise weisen jedoch mindestens 90 % der Pulverpartikel einen Kern aus WSC und eine WC-Hülle auf, insbesondere bevorzugt mindestens 95 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 99 %.

- 5 Die mittlere Partikelgröße kann in einem weiten Bereich variieren und richtet sich insbesondere nach der geplanten Verwendung des cWSC. Die Partikelgröße bestimmt mittels RoTap-Sieb-
analyse gemäß ASTM B 214 kann beispielsweise bis 3000 µm betragen. Soll das cWSC zur Her-
stellung von Verschleißschichten unter Einsatz des PTA-Verfahrens eingesetzt werden, hat
10 sich eine Partikelgrößenfraktion bestimmt mittels RoTap-Siebanalyse gemäß ASTM B 214 von 40
bis 160 µm als vorteilhaft erwiesen. Die Einstellung der mittleren Partikelgröße kann beispiels-
weise durch Wahl eines WSC-Pulvers mit bestimmter mittleren Partikelgröße als Edukt zur Her-
stellung des cWSC erfolgen. Es ist aber beispielsweise auch möglich, aus bereits hergestelltem
cWSC bestimmte Kornfraktionen zu mischen oder abzutrennen, beispielsweise durch Sieben oder
Sichten.
- 15 Im erfindungsgemäßen Wolframcarbidpulver ist der WSC-Kern von einer dichten Hülle aus
Wolframmonocarbide umgeben. Die Dicke der Hülle, bestimmt mittels Lichtmikroskopie am
geätzten Material, beträgt vorzugsweise das 0,05 bis 0,4-fache der mittleren Partikelgröße
bestimmt mittels RoTap-Siebanalyse gemäß ASTM B 214, insbesondere bevorzugt das 0,05 bis
0,15-fache.
- 20 cWSC weist eine ausgezeichnete Härte auf. Vorzugsweise beträgt die Härte nach Vickers >2000
HV0,1, insbesondere bevorzugt von >2500 HV0,1.

Die Einstellung der Morphologie der Partikel kann beispielsweise durch Einsatz eines geeigneten
WSC-Pulvers erfolgen.

- 25 Das erfindungsgemäße Wolframcarbidpulver kann demnach verschiedene Morphologien auf-
weisen, beispielsweise scharfkantig gebrochen oder sphärisch. Die sphärische Morphologie bietet
prinzipiell Vorteile bezüglich der Verschleißfestigkeit, ist allerdings in der Herstellung auf-
wändiger als Pulver mit unregelmäßiger Morphologie.

- Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen
Wolframcarbids (cWSC), wobei Wolframschmelzcarbidpulver in Gegenwart einer Kohlenstoff-
30 quelle auf eine Temperatur von 1300 bis 2000°C, vorzugsweise von 1400 bis 1700°C erhitzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart von Inertgas, in Gegenwart von Reaktivgas oder im Vakuum durchgeführt werden. Vorzugsweise wird in Gegenwart von Wasserstoff gearbeitet.

Als Reaktivgas eignet sich insbesondere eine gasförmige Kohlenstoffquelle, beispielsweise Kohlenmonoxid, ein CO-/CO₂-Gemisch, ein Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffgemisch, wie etwa Erdgas.

Als Kohlenstoffquelle kommen gasförmige und feste Kohlenstoffquellen in Betracht. Als feste Kohlenstoffquelle können beispielsweise Russ oder Graphit eingesetzt werden. Es ist natürlich auch möglich, Mischungen verschiedener gasförmiger und/oder fester Kohlenstoffquellen einzusetzen.

Durch die Temperaturbehandlung von WSC in Gegenwart der Kohlenstoffquelle kommt es an der Oberfläche zu einer Umwandlung von W₂C zu WC. Es bildet sich also um das WSC eine dichte WC-Schicht aus.

Temperatur, Umsetzungszeit und die Menge an zugesetzter Kohlenstoffquelle sind so zu wählen, dass sich die Hülle an WC in gewünschter Dicke ausbildet. Es ist dabei darauf zu achten, dass im Inneren der Partikel WSC erhalten bleibt. Die einzuhaltenden Bedingungen werden im Wesentlichen durch die Partikelgröße und Partikelform des eingesetzten WSC-Pulvers bestimmt und lassen sich anhand einfacher Versuchsreihen bestimmen. Wird der Kohlenstoffgehalt zu hoch eingestellt, steigert dies die zur Umsetzung benötigte Zeit und Temperatur und verringert den Anteil des federförmigen Gefüges, d.h. den Anteil an WSC unnötig.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Kohlenstoffquelle in einer solchen Menge zuzugeben, dass der Gesamtkohlenstoffgehalt in der Reaktionsmischung, d.h. die Summe der Kohlenstoffgehalte von WSC und Kohlenstoffquelle, 4 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 4,3 bis 5,5 Gew.-% beträgt.

Bei der Umsetzung von WSC mit Pulverpartikeln stark unterschiedlicher Korngrößen können feinere Kornfraktionen im Verhältnis zu ihrem Korndurchmesser stärker carburiert werden als grobe Körner. Die trifft vor allem für Pulver mit hohem Feinanteil < 45µm zu und kann durch vorherige Abtrennung des Feinanteils und getrennte Umsetzung der verschiedenen Pulverfraktionen verhindert werden.

Die Umsetzungszeiten können beispielsweise 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 7 Stunden betragen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wolframcarbids kann also beispielsweise von gebrochenem oder sphärischem WSC ausgegangen werden, das auf die gewünschte Korngröße abgeseibt wird. Das Material wird anschließend mit einer Kohlenstoffquelle, z.B. Ruß, in der gewünschten Menge intensiv vermengt, einer Wärmebehandlung unterzogen und dabei am Rand aufgekocht. Zur Wärmebehandlung sind z.B. konventionelle Durchschuböfen oder vergleichbare Aggregate geeignet, die beispielsweise im Temperaturbereich zwischen 1550 und 1900°C unter Wasserstoffatmosphäre oder Schutzgas betrieben werden können. Das Gemisch aus WSC und Ruß wird beispielsweise in Graphitschiffchen eingefüllt. Bei der Umsetzung reagiert der Kohlenstoff mit dem im WSC vorhandenen W_2C und wandelt dieses in WC um, welches von dem bereits vorhandenen WC nicht mehr zu unterscheiden ist. Der dadurch entstehende WC-Saum bildet eine natürliche Diffusionsbarriere für den Kohlenstoff, so dass die gewünschte Aufkohlungstiefe über die Parameter Zeit und Temperatur gesteuert werden kann.

Erfindungsgemäßes cWSC kann in üblicher Weise durch Sintern, Spritzen, Schweißen, Infiltrieren, Schleudern oder sonstige Verfahren, die sich zur Herstellung eines dichten Verbundwerkstoffs eignen, verarbeitet werden. Es eignet sich hervorragend zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen verschleißbeanspruchter Bauteile. Dazu wird cWSC in der Regel mit einem Matrixmetall, beispielsweise einer Legierung auf Basis von Fe, Ni oder Co vermischt und anschließend mittels der genannten Verfahren, insbesondere durch Schweißen, auf die zu schützende Oberfläche aufgebracht.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Wolframcarbidgepulver zur Oberflächenbeschichtung verschleißbeanspruchter Bauteile und zur Herstellung von Bohrkronen.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung, wobei die Beispiele das Verständnis des erfindungsgemäßen Prinzips erleichtern sollen, und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.

Beispiele

Der Gehalt an gesamtem Kohlenstoff wurde durch Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom und Wärmeleitfähigkeits-Detektion, der Gehalt an freiem Kohlenstoff durch Säureaufschluss (HF/HNO₃/H₃PO₄) und anschließende nichtdispersive Infrarot-Absorption nach Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt. Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff entspricht der Differenz aus
5 gesamtem und freiem Kohlenstoff.

Beispiel 1

WSC der Körnung -150 +45µm mit ca. 3,94 Gew.-% gebundenem und 0,035 Gew.-% freiem Kohlenstoff wurde mit Ruß (spezifische Oberfläche nach BET: 10 m²/g) vermischt. Die Menge an
10 zugesetztem Ruß wurde so gewählt, dass sich ein Gesamtkohlenstoffgehalt von $C_{\text{gesamt}} = 5,7$ Gew.-% ergab. Das Gemisch wurde in Graphitschiffchen eingefüllt und 2h bei 1550°C unter Wasserstoff in einem Durchschubofen geglüht. Das entstandene cWSC wurde im Querschliff präpariert, zur Sichtbarmachung der Phasenzusammensetzung geätzt und im Auflichtmikroskop untersucht. Eine mikroskopische Aufnahme (1000-fache Vergrößerung) ist in Fig. 1 wieder-
15 gegeben.

Die groben Partikel haben nach der Aufkohlung einen ca. 15µm starken Rand aus WC, der in Fig. 1 als helle Randschicht erkennbar ist. Partikel mit einem großen Längen-Breite-Verhältnis (aspect-ratio), d.h. länglich geformte Partikel, sind teilweise vollständig durchgekohlt. Das Endprodukt wies 5,26 Gew.-% gebundenen Kohlenstoff und 0,41 Gew.-% freien Kohlenstoff auf. Der hohe
20 Gehalt an freiem Kohlenstoff zeigt, dass der angebotene Kohlenstoff bei den gewählten Carburierungsbedingungen nicht vollständig aufgenommen wurde. Die Anteile der Siebfractionen zwischen 150 µm und 45 µm änderten sich durch die Behandlung im Vergleich zum Ausgangsmaterial nicht.

6 kg des so erhaltenen Wolframcarbids wurden mit 4 kg Ni-3B-3Si-Legierung der Körnung -150
25 +53µm als Matrixmetall versetzt und mittels Plasma Transferred Arc (PTA)-Schweißen mit einem Handbrenner bei 70-80A / ca. 30V ein- und zweilagig auf einem Stahls substrat verschweißt. Das Material neigte zur Ausbildung eines unruhigen Schmelzbades sowie zur Spritzerbildung, was auf den hohen Anteil an freiem Kohlenstoff zurückgeführt werden kann. Die Probenkörper wurden im Querschliff im Auflichtmikroskop untersucht. Mikroskopische Aufnahme sind in Fig. 2 (50-fache
30 Vergrößerung) und Fig. 3 (500-fache Vergrößerung) wiedergegeben.

Das bei der Schweißung entstandene Gefüge ist nahezu frei von karbidischen Ausscheidungen. Matrixmetall und Hartstoff bleiben in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung erhalten. Insbe-

sondere die zur Atmosphäre gerichtete, thermisch stark beanspruchte Randzone zeigt einen im Vergleich zum mittleren und unteren Bereich der Wärmeeinflusszone unverändert hohen Gehalt an intaktem Hartstoff, wobei eine beträchtliche Anzahl von Partikeln sogar aus der zur Atmosphäre gerichteten Oberfläche herausragt.

- 5 Zum Vergleich wurde das zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wolframcarbids eingesetzte WSC unter identischen Bedingungen verschweißt. Das WSC löst sich im äußeren Randbereich bis zu einer Tiefe von 200-500 µm fast vollständig auf. Es kommt zur Ausscheidung feiner Carbide. Die Probenkörper wurden im Querschliff im Auflichtmikroskop untersucht. Mikroskopische Aufnahme sind in Fig. 4 (50-fache Vergrößerung) und Fig. 5 (500-fache Vergrößerung) wieder-
10 gegeben. Es sind deutlich die feinen Carbidpartikel zu erkennen.

Mittels quantitativer Bildanalyse wurde festgestellt, dass bei gleicher Menge eingesetzten Hartstoffs die Anzahl an im Verbundwerkstoff eingelagerten Hartstoffpartikeln im Vergleich zum nicht aufgekohlten, bei gleichen Bedingungen verschweißten Referenzmaterial (WSC) um ca. 30 % höher ist.

15 Beispiel 2

- WSC der Körnung -150 +45µm wurde analog Beispiel 1 mit Ruß umgesetzt. Die Behandlungsdauer betrug jedoch 6h. Es resultierte ein cWSC mit 5,48 Gew.-% gebundenem und 0,06 Gew.-% freiem Kohlenstoff. Die Korngrößenverteilung wurden durch die verlängerte Umsetzungszeit nicht beeinflusst. Das Verhältnis von freiem zu gebundenem Kohlenstoff konnte erwartungsgemäß
20 durch die verlängerte Temperaturbehandlung im Vergleich zu Beispiel 1 gesenkt werden. Analog Beispiel 1 wurden 6 kg cWSC mit 4kg Ni-3B-3Si-Legierung vermischt und mit einem PTA-Handbrenner verschweißt. Der geringere Gehalt an freiem Kohlenstoff wirkte sich im Vergleich zu Beispiel 1 positiv auf das Schweißverhalten aus. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Schweißschicht stellte sich heraus, dass die Anzahl an nicht aufgelösten Wolframcarbidpartikeln
25 um weitere 10 %, d.h. um insgesamt 40 % gegenüber dem nicht aufgekohlten Vergleichsmuster (WSC) gesteigert werden konnte.

Beispiel 3

- WSC der Körnung -150 +45µm wurde analog Beispiel 1 mit Russ umgesetzt. Es wurde jedoch eine geringere Menge Ruß verwendet, so dass der Gesamtkohlenstoffgehalt der Mischung
30 4,3 Gew.-% betrug. Es resultierte ein cWSC mit 4,3 Gew.-% gebundenem und 0,01 Gew.-% freiem Kohlenstoff. Aufgrund der geringen Menge zugesetzter Kohlenstoffquelle bildete sich nur eine sehr dünne Hülle aus WC aus. Analog Beispiel 1 wurden 6 kg des so erhaltenen Wolframcarbids

- mit 4 kg Ni-3B-3Si-Legierung vermischt und mit einem PTA-Handbrenner verschweißt. Das Schweißverhalten des Gemisches war vom dem des nicht aufgekohlten Vergleichsmusters (WSC) nicht zu unterscheiden. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Schweißschicht stellte sich heraus, dass die Auflösung des Wolframcarbids trotz der sehr dünnen Hülle aus WC weitgehend unterdrückt werden konnte. Es bildete sich gegenüber den Beispielen 1 und 2 jedoch ein deutlich höherer Anteil an Karbiden, die in der metallischen Matrix bei der Abkühlung aus der Schmelze ausgeschieden wurden. Gegenüber dem nicht aufgekohlten Vergleichsmaterial (WSC) wurde eine Steigerung der Anzahl an in der aufgeschweißten Schicht verbliebenen Wolframcarbidepartikeln um ca. 18 % erzielt.
- 10 Fig. 6 zeigt im Querschliff eine mikroskopische Aufnahme (50-fache Vergrößerung) des Wolframcarbids nach Verschweißung. Es ist eine geringe Anzahl an feinen Carbidepartikeln zu erkennen.

Beispiel 4 (Vergleich)

- Zum Vergleich wurden 6 kg makrokristallines WC der Körnung $-150 +45\mu\text{m}$ mit 6,1 Gew.-% gebundenem Kohlenstoff analog zu Beispiel 1 mit 4kg einer Ni-3B-3Si-Legierung versetzt und unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen verschweißt. Erwartungsgemäß löste sich das makrokristalline WC bei der Schweißung nicht auf. Der Anteil an Hartstoffpartikeln in der verschweißten Schicht ist um ca. 48 % höher, als bei Einsatz des WSC-Ausgangsmaterials aus Beispiel 1. Die Härte des makrokristallinen WC in der Schweißschicht betrug ca. 1500 HV_{0,1} und lag damit deutlich niedriger als die Härte des cWSC aus den erfindungsgemäßen Beispielen 1-3, die mit 2200 - 2500 HV_{0,1} angegeben werden kann. Die mittlere Härte des Matrixmetalls nach der Schweißung lag bei ca. 700 HV_{0,1}.

Patentansprüche

1. Wolframcarbidpulver, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverpartikel einen Kern aus Wolframschmelzcarbid und eine Hülle aus Wolframmonocarbid aufweisen.
2. Wolframcarbidpulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an
5 gebundenem Kohlenstoff von 4 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise von 4,3 bis 5,5 Gew.-% beträgt.
3. Wolframcarbidpulver gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße bestimmt mittels RoTap-Siebanalyse gemäß ASTM B 214 bis zu 3000 µm beträgt.
- 10 4. Wolframcarbidpulver gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Hülle aus Wolframmonocarbid das 0,05 bis 0,4-fache der mittleren Partikelgröße beträgt.
5. Wolframcarbidpulver gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Härte von > 2000 HV_{0,1} aufweist.
- 15 6. Wolframcarbidpulver gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverpartikel eine scharfkantig gebrochene Morphologie aufweisen.
7. Verfahren zur Herstellung eines Wolframcarbidpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Wolframschmelzcarbidpulver in Gegenwart einer Kohlenstoffquelle auf eine Temperatur von 1300 bis 2000°C, vorzugsweise von 1400 bis 1700°C
20 erhitzt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Kohlenstoffquelle um Russ, Graphit und/oder einen Kohlenwasserstoff handelt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoffquelle in einer solchen Menge zuzugeben wird, dass der Gesamtkohlenstoffgehalt in
25 der Reaktionsmischung 4 bis 6 Gew.-% beträgt.
10. Verwendung eines Wolframcarbidpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Oberflächenbeschichtung verschleißbeanspruchter Bauteile.
11. Verwendung eines Wolframcarbidpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Bohrkronen.

Fig. 1

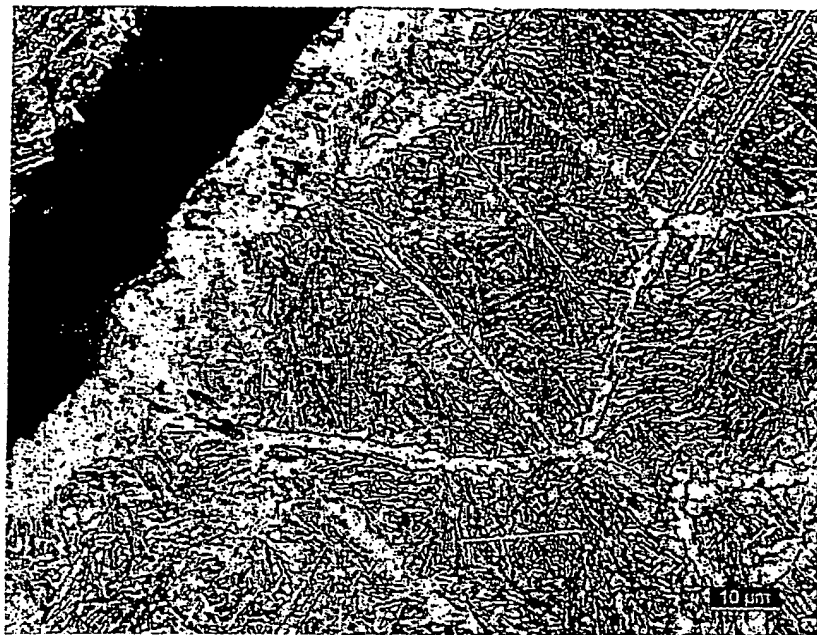


Fig. 2

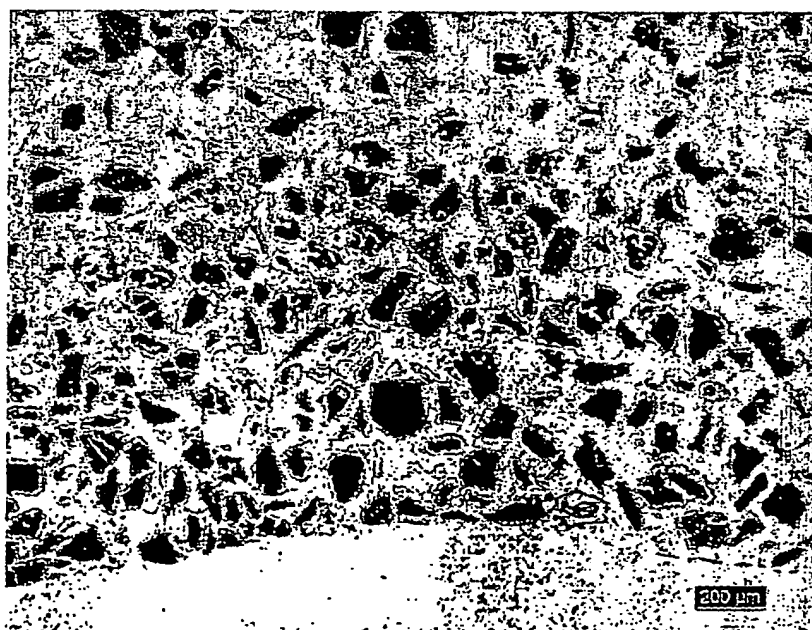


Fig. 3



Fig. 4

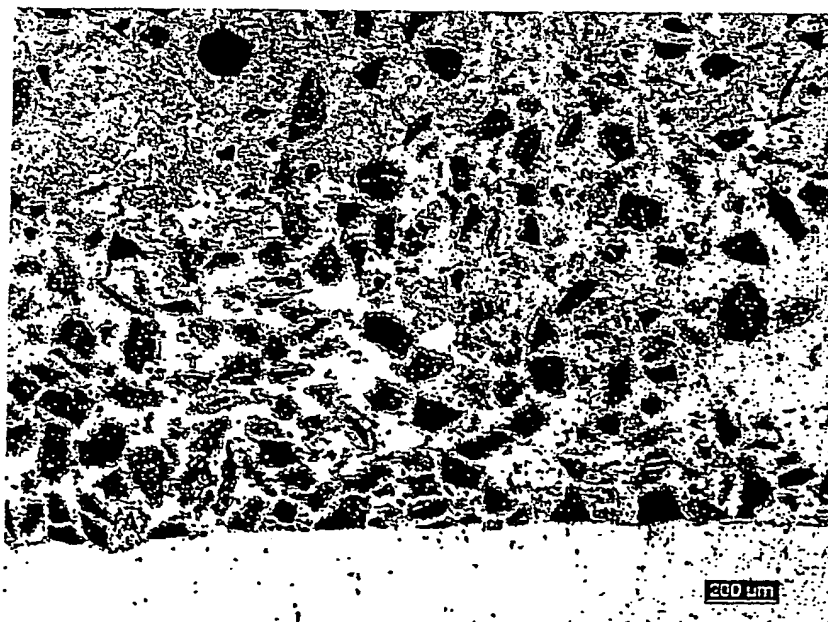
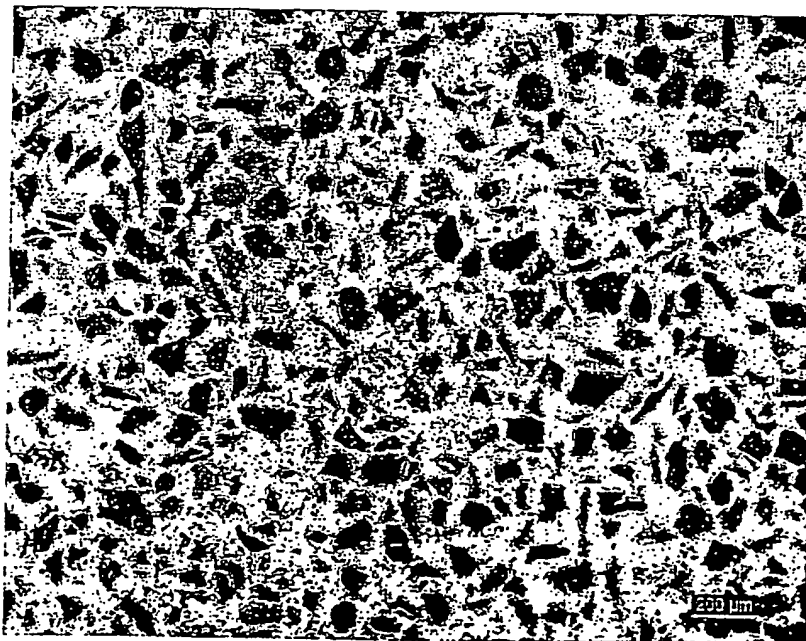


Fig. 5



Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/34 C04B35/628 E21B10/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C04B E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 36 26 031 A1 (HERMANN C. STARCK BERLIN; HERMANN C. STARCK BERLIN, 1000 BERLIN, DE) 11 February 1988 (1988-02-11) cited in the application the whole document	1-11
A	US 3 848 062 A (STEIGER R, US ET AL) 12 November 1974 (1974-11-12) column 4, lines 31-75	1-11
A	US 5 942 204 A (DUNMEAD ET AL) 24 August 1999 (1999-08-24) the whole document	1-11
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

17 February 2005

Date of mailing of the International search report

09/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Besana, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012959

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>NAYAK B B: "Enhancement in the microhardness of arc plasma melted tungsten carbide"</p> <p>JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS USA, vol. 38, no. 12, 15 June 2003 (2003-06-15), pages 2717-2721, XP002318190</p> <p>ISSN: 0022-2461</p> <p>the whole document</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012959

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3626031	A1	11-02-1988	NONE	
US 3848062	A	12-11-1974	NONE	
US 5942204	A	24-08-1999	AT 212603 T	15-02-2002
			CA 2278022 A1	08-10-1998
			CN 1247520 T	15-03-2000
			DE 69803661 D1	14-03-2002
			DE 69803661 T2	26-09-2002
			EP 0973690 A1	26-01-2000
			JP 3368560 B2	20-01-2003
			JP 2002509512 T	26-03-2002
			WO 9843916 A1	08-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012959

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B31/34 C04B35/628 E21B10/56

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B C04B E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 36 26 031 A1 (HERMANN C. STARCK BERLIN; HERMANN C. STARCK BERLIN, 1000 BERLIN, DE) 11. Februar 1988 (1988-02-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
A	US 3 848 062 A (STEIGER R,US ET AL) 12. November 1974 (1974-11-12) Spalte 4, Zeilen 31-75	1-11
A	US 5 942 204 A (DUNMEAD ET AL) 24. August 1999 (1999-08-24) das ganze Dokument	1-11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012959

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>NAYAK B B: "Enhancement in the microhardness of arc plasma melted tungsten carbide"</p> <p>JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS USA, Bd. 38, Nr. 12, 15. Juni 2003 (2003-06-15), Seiten 2717-2721, XP002318190 ISSN: 0022-2461 das ganze Dokument</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3626031	A1	11-02-1988	KEINE		
US 3848062	A	12-11-1974	KEINE		
US 5942204	A	24-08-1999	AT	212603 T	15-02-2002
			CA	2278022 A1	08-10-1998
			CN	1247520 T	15-03-2000
			DE	69803661 D1	14-03-2002
			DE	69803661 T2	26-09-2002
			EP	0973690 A1	26-01-2000
			JP	3368560 B2	20-01-2003
			JP	2002509512 T	26-03-2002
			WO	9843916 A1	08-10-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.